

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-061197

(43)Date of publication of application : 12.03.1993

(51)Int.Cl.

G03F 7/039
H01L 21/027

(21)Application number : 03-246541

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO
LTD

(22)Date of filing : 02.09.1991

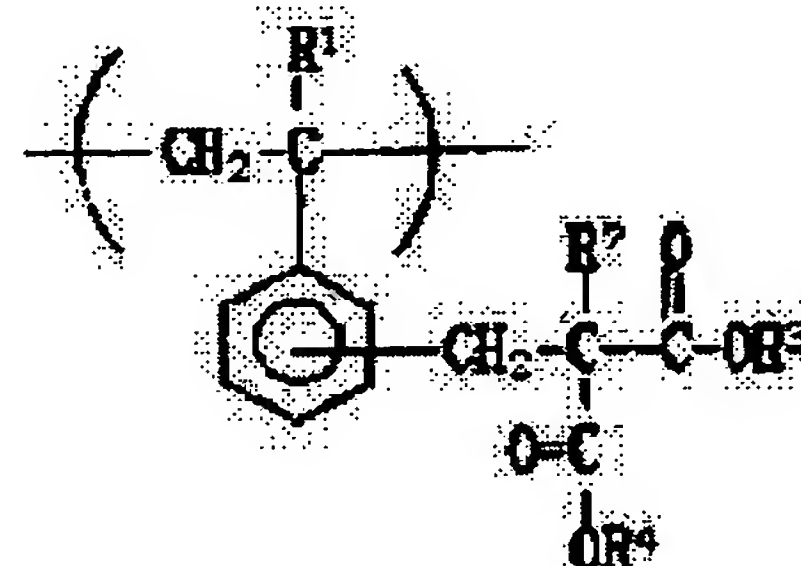
(72)Inventor : KOBAYASHI HIDEKAZU
OTA TOSHIYUKI
MURATA MAKOTO
ISAMOTO YOSHITSUGU

(54) RADIATION SENSITIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To enable stable microfabrication and to enhance sensitivity, resolution, dry etching resistance, developability, adhesiveness, and the like by incorporating a polymer having specified repeating units and a radiation-sensitive acid precursor in the radiation sensitive composition.

CONSTITUTION: The radiation sensitive composition contains the polymer having the repeating units each represented by formula I and the radiation sensitive acid precursor which is to be allowed to produce an acid by exposure to radiation, such as onium salts or halogenated compounds. In formula I, R¹ is H or methyl; R² is H, alkyl, aralkyl, or aryl; and each of R³ and R⁴ is H, optionally substituted methyl or ethyl, silyl, germyl, or alkoxy carbonyl, thus permitting performances such as film endurance rate and heat resistance, to be enhanced in addition to the above-mentioned performances.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-61197

(43) 公開日 平成5年(1993)3月12日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G03F 7/039	501	7124-2H		
H01L 21/027		7352-4M	H01L 21/30	301 R

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全14頁)

(21) 出願番号	特願平3-246541	(71) 出願人	000004178 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22) 出願日	平成3年(1991)9月2日	(72) 発明者	小林 英一 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
		(72) 発明者	大田 利幸 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
		(72) 発明者	村田 誠 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 大島 正孝

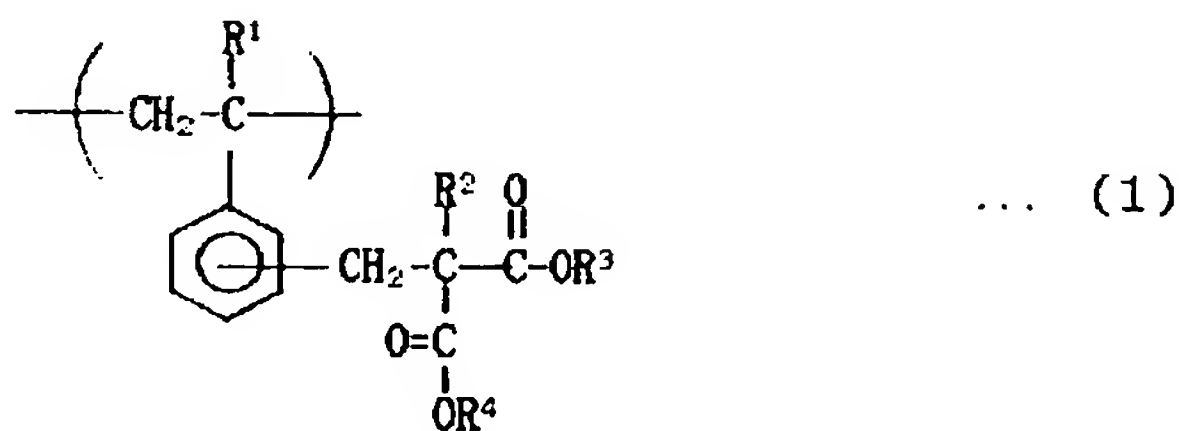
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感放射線性組成物

(57) 【要約】

【化1】

【構成】 (A) 下記式 (1)



ここで、R¹は水素原子またはメチル基を示し、
R²は水素原子、アルキル基、アラルキル基またはアリール基を示し、
R³およびR⁴は、同一もしくは異なり、水素原子、置換メチル基、置換エチル基、シリル基、ゲルミル基またはアルコキシカルボニル基を示す、

で表わされる繰返し単位を有する重合体および

(B) 感放射線酸形成剤

を含有することを特徴とする感放射線性組成物。

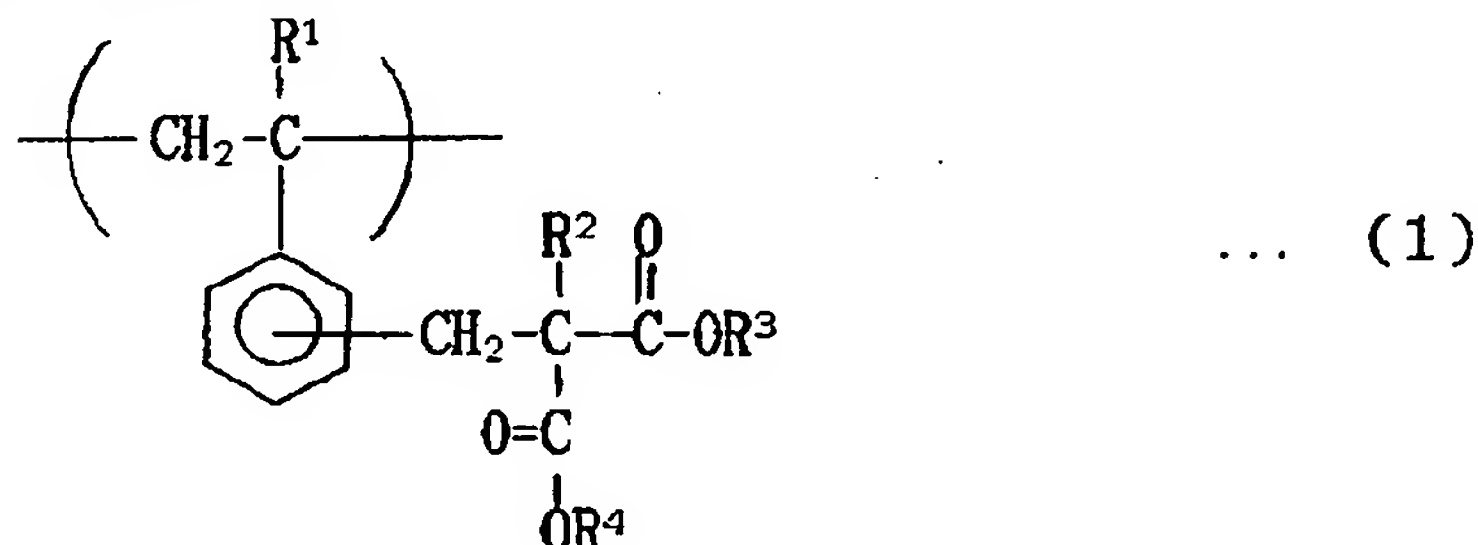
【効果】 本発明の感放射線性組成物は、エキシマレーザーなどの遠紫外線、シンクロトロン放射線などのX線、

電子線などの荷電放射線といった、放射線のいずれにも対応できるので、今後さらに微細化が進行すると予想される集積回路製造用のレジストとして有利に使用できる。

【特許請求の範囲】

【化 1】

【請求項 1】 (A) 下記式 (1)



ここで、 R^1 は水素原子またはメチル基を示し、
 R^2 は水素原子、アルキル基、アラルキル基またはアリール基を示し、
 R^3 および R^4 は、同一もしくは異なり、水素原子、置換メチル基、置換
エチル基、シリル基、ゲルミル基またはアルコキシカルボニル基を示す、

で表わされる繰返し単位を有する重合体および

(B) 感放射線酸形成剤

を含有することを特徴とする感放射線性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、感放射線性組成物に関する。さらに詳しくは、特にエキシマレーザーなどの遠紫外線、シンクロトン放射線などのX線、電子線などの荷電粒子線といった放射線を用いる超微細加工に有用なレジストとして好適な感放射線性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】集積回路の製造に代表される微細加工の分野においては、集積回路のより高い集積度を得るために、リソグラフィにおける加工サイズの微細化がさらに進んでおり、近年では、 $0.5 \mu\text{m}$ 以下の微細加工を安定的に行うことができる技術が必要とされている。そのため、微細加工に用いられるレジストにおいても、 $0.5 \mu\text{m}$ 以下のパターンを精度良く形成することが必要であるが、従来の可視光線 ($700 \sim 400 \text{nm}$) または近紫外線 ($400 \sim 300 \text{nm}$) を用いる方法では、 $0.5 \mu\text{m}$ 以下の微細パターンを精度良く形成することは極めて困難である。それ故、波長の短い (300nm 以下) 放射線を利用したリソグラフィが検討されている。

【0003】このような放射線としては、水銀灯の輝線スペクトル (254nm)、KrFエキシマレーザー (248nm) などに代表される遠紫外線や、X線、荷

電粒子線などを挙げることができるが、これらのうち特に注目されているのがエキシマレーザーを使用したリソグラフィである。このため、リソグラフィに使用されるレジストに関しても、エキシマレーザーにより $0.5 \mu\text{m}$ 以下の微細パターンを高感度で、現像性 (現像時のスカムや残像残りが無い)、残膜性 (現像時膜減りしない)、接着性 (現像時にレジストパターンが剥がれない)、耐熱性 (熱によりレジストパターンが変化しない) などに優れたレジストが必要とされている。さらに、集積回路の微細化にともなって、エッチング工程のドライ化が進んでおり、レジストの耐ドライエッチング性は、重要な性能の要件となっている。

【0004】

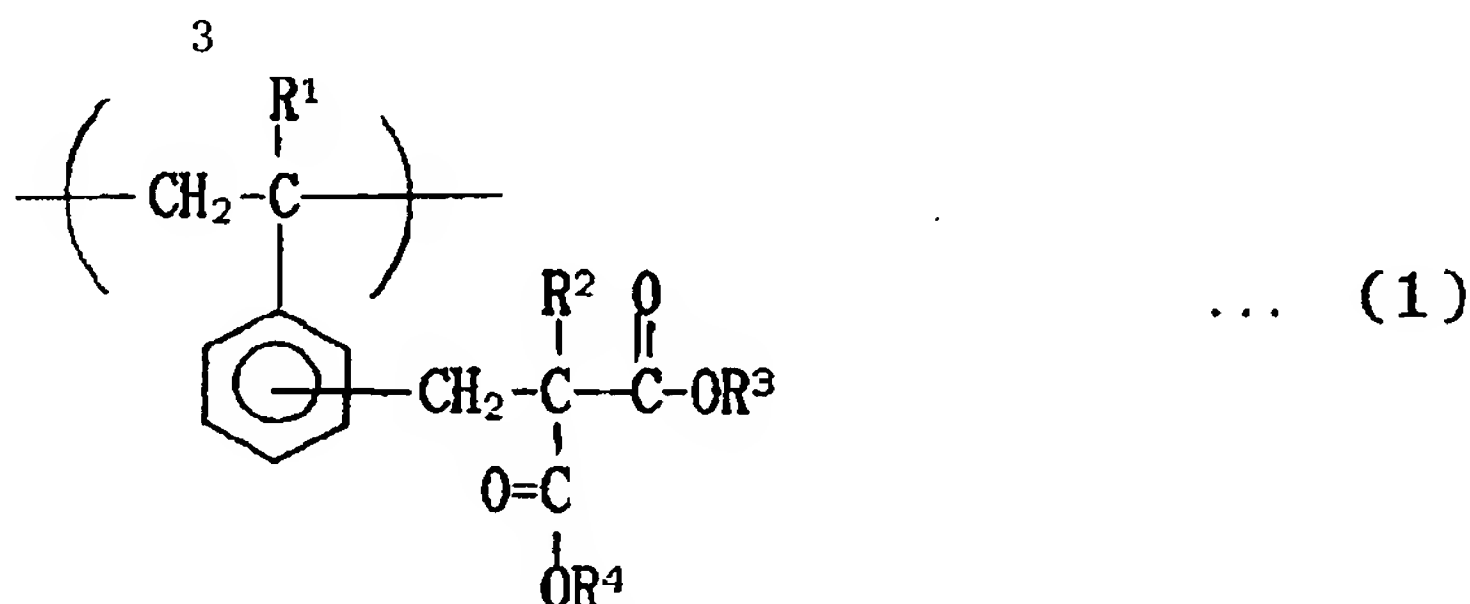
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は新規な感放射線性組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、微細加工を安定的に行うことができ、高感度、高解像度で、耐ドライエッチング性、現像性、残膜性、接着性、耐熱性などの性能に優れたレジストとして好適な、感放射線性組成物を提供することにある。本発明のさらに他の目的および利点は以下の説明から明らかとなる。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、(A) 下記式 (1)

【0006】

【化 2】



ここで、 R^1 は水素原子またはメチル基を示し、
 R^2 は水素原子、アルキル基、アラルキル基またはアリール基を示し、
 R^3 および R^4 は、同一もしくは異なり、水素原子、置換メチル基、置換エチル基、シリル基、ゲルミル基またはアルコキシカルボニル基を示す、

【0007】で表わされる繰返し単位を有する重合体および(B)感放射線酸形成剤を含有することを特徴とする感放射線性組成物によって達成される。

【0008】本発明で用いられる(A)成分である重合体(以下、「(A)重合体」と称する)は、上記式(1)で表わされる繰返し単位を含有する。

【0009】上記式(1)中の R^2 におけるアルキル基の例としてはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基などの炭素数1~4のアルキル基が挙げられる。 R^2 におけるアラルキル基の例としては、ベンジル基、トリルメチル基、ナフチルメチル基などの炭素数7~12のアラルキル基が挙げられる。 R^2 におけるアリール基の例としてはフェニル基、ナフチル基、トリル基などの炭素数6~12のアリール基が挙げられる。

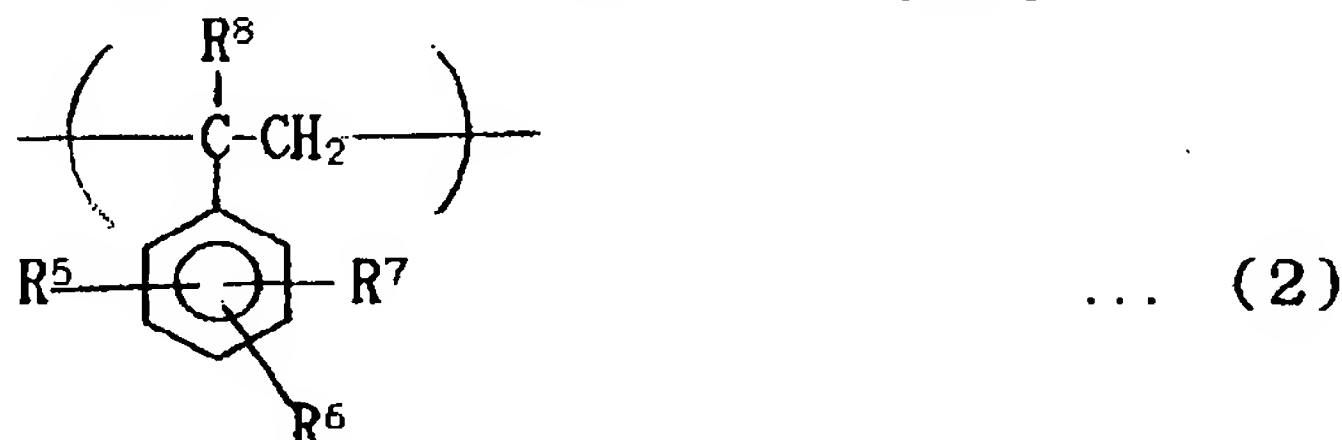
【0010】また、 R^3 および R^4 における置換メチル基の例としては、メトキシメチル基、メチルチオメチル基、メトキシエトキシメチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、ベンジルオキシメチル基、フェナシル基、ブromoフェナシル基、メトキシフェナシル基、 α -メチルフェナシル基、シクロプロピルメチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ベ

ンジル基、トリフェニルメチル基、ジフェニルメチル基、プロモベンジル基、ニトロベンジル基、メトキシベンジル基、ピペロニル基などを、置換エチル基の例としては、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、1,1-ジメチルプロピル基などを、シリル基の例としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基、イソプロピルジメチルシリル基、フェニルジメチルシリル基などを、ゲルミル基の例としては、トリメチルゲルミル基、トリエチルゲルミル基、*t*-ブチルジメチルゲルミル基、イソプロピルジメチルゲルミル基、フェニルジメチルゲルミル基などを、アルコキシカルボニル基の例としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基などを挙げることができる。

【0011】本発明における(A)重合体は、上記式(1)で表わされる繰返し単位のみで構成されていてもよいし、またそのほかの繰返し単位を有してもよい。ここにおけるそのほかの繰返し単位としては、例えば下記式(2)

【0012】

【化3】



ここで、 R^5 、 R^6 および R^7 は、同一もしくは異なり、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基を示し、 R^8 は水素原子またはメチル基を示す、

【0013】で表わされる繰返し単位、下記式(3)

50 【0014】

【化4】

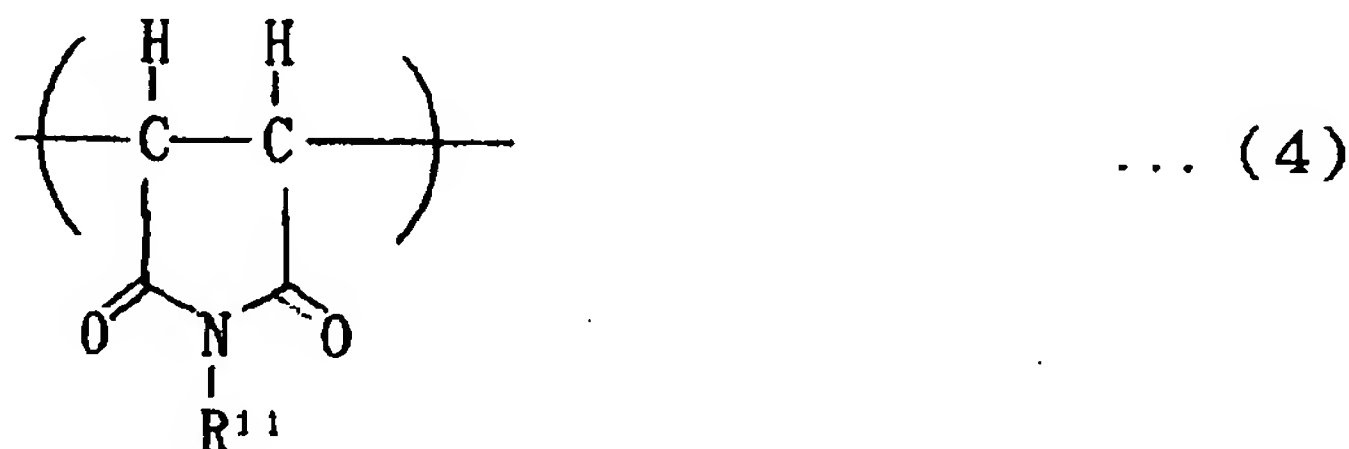


ここで、 R^9 は水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示し、 R^{10} は水素原子またはメチル基を示す、

【0015】で表わされる繰返し単位、下記式(4)

【化5】

【0016】



ここで、 R^{11} は水素原子、メチル基、フェニル基またはヒドロキシフェニル基を示す、

【0017】で表わされる繰返し単位および無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、フマロニトリル、アクリルアミド、アクリロニトリル、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、ビニルアニリンなどの二重結合を含有するモノマーの二重結合が開裂した構造に相当する繰返し単位を好ましいものとして挙げる事ができる。

【0018】本発明の(A)重合体において、上記式(1)で表わされる繰返し単位の好ましい割合は、そのほかの繰返し単位の種類により一概に規定できないが、通常、総繰返し単位数の30%以上、好ましくは50%以上である。30%未満では、レジストパターン形成に十分な効用を来さない傾向にある。

【0019】また、本発明の(A)重合体においては、 R^3 または R^4 が置換メチル基、置換エチル基、シリル基、ゲルミル基またはアルコキシカルボニル基を含有する繰返し単位(以下、「(A)繰返し単位」と称する)を含有する重合体が好ましい。(A)繰返し単位の好ましい割合は、そのほかの繰返し単位の種類により一概に規定できないが、総繰返し単位数の10%以上である。10%未満では、コントラストの高いパターンを得ることができない傾向にある。

【0020】本発明の(A)重合体を製造する方法とし

ては、例えば対応する単量体を用いて重合して得ることもできるし、あるいはマロン酸エステル類のアルカリ金属塩とポリクロロメチルスチレンを反応させて得ることができる。

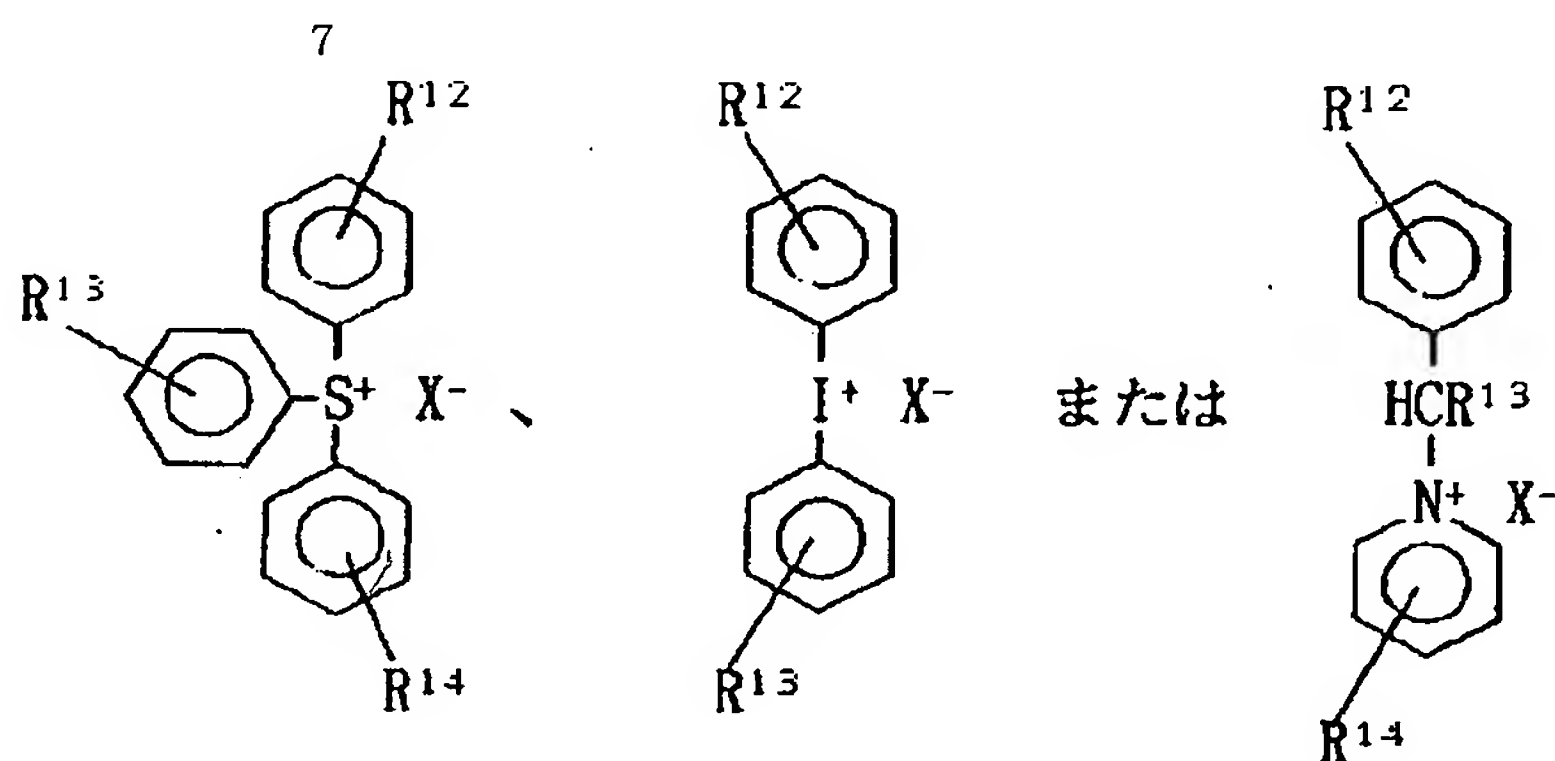
【0021】また、本発明における(A)重合体は、他の重合体と混合して用いることもできる。他の重合体の具体例としては、ヒドロキシスチレン、イソプロペニルフェノール、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸などの二重結合を含有するモノマーの二重結合が開裂した構造に相当する繰返し単位を含有するものが挙げられる。

【0022】(B)成分である感放射線酸形成剤とは、放射線照射により酸を発生する化合物であり、このような化合物としては、オニウム塩、ハロゲン含有化合物、ジアゾケトン化合物、スルホン化合物、スルホン酸化合物、ニトロベンジル化合物などを挙げることができ、具体的には以下に示す化合物を例示することができる。

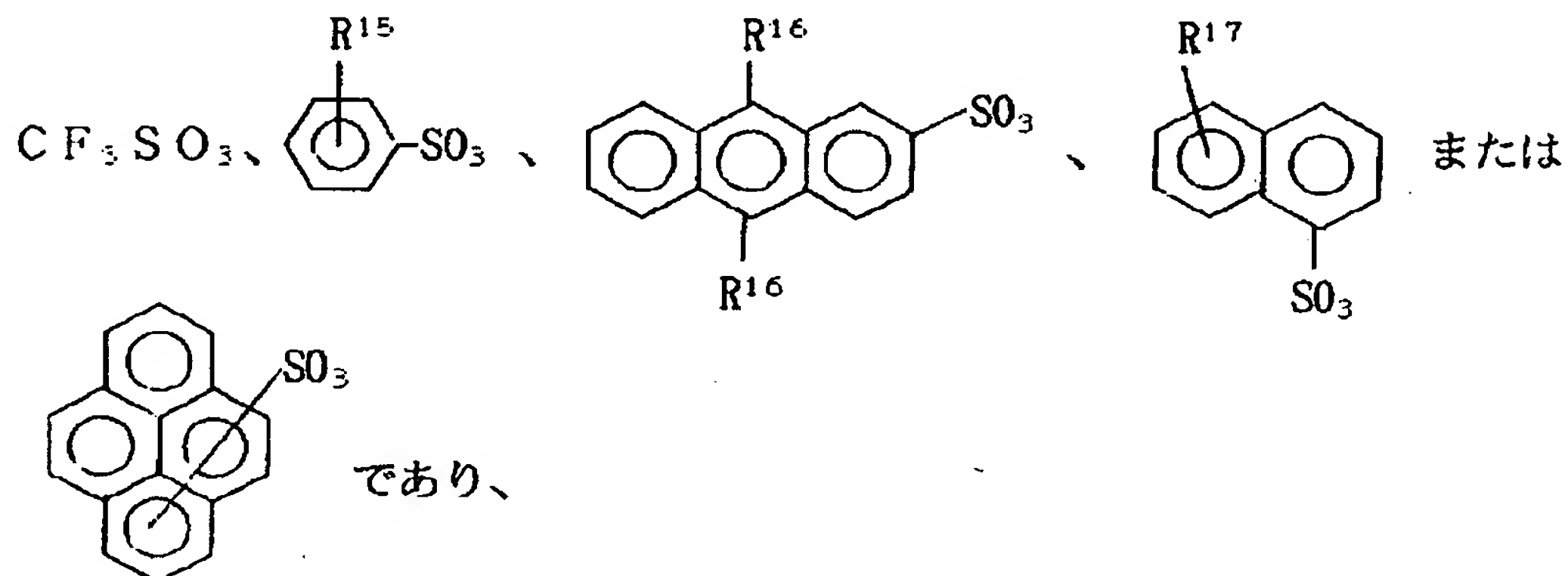
【0023】オニウム塩：ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩などを挙げることができる。好ましくは、下記式

【0024】

【化6】



ここで、Xは、 SbF_6 、 AsF_6 、 PF_6 、 BF_4 、 CF_3CO_2 、 ClO_4 、



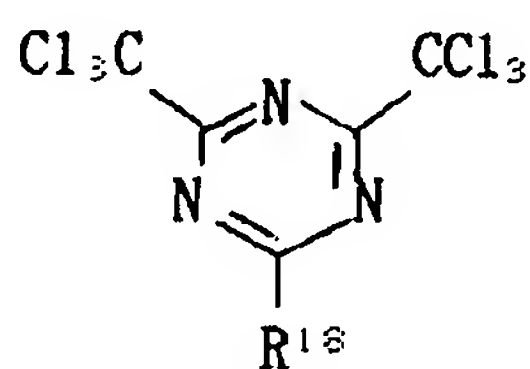
ここで、 $R^{12} \sim R^{14}$ は水素原子、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコキシ基； R^{15} は水素原子、アミノ基、アニリノ基、炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコキシ基； R^{16} は炭素数1～4のアルコキシ基； R^{17} は水素原子、アミノ基、アニリノ基、炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコキシ基を示す、

【0025】で表わされる化合物であり、特に好ましくは、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネートなどである。

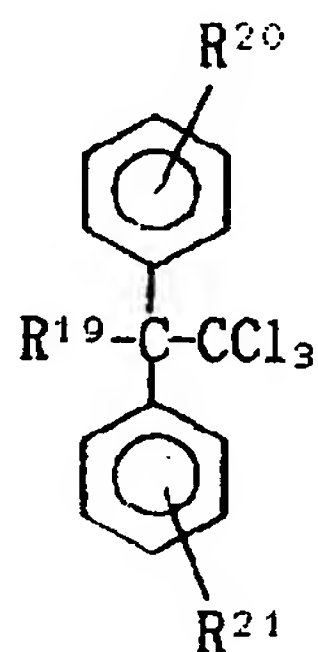
【0026】ハロゲン含有化合物：ハロアルキル基含有炭化水素系化合物、ハロアルキル基含有ヘテロ環状化合物などを挙げることができる。好ましくは、下記式

【0027】

【化7】



または



ここで、 R^{18} はトリクロロメチル基、フェニル基、メトキシフェニル基、ナフチル基またはメトキシナフチル基； $R^{19} \sim R^{21}$ は、同一もしくは異なり、水素原子、ハロゲン原子、メチル基、メトキシ基または水酸基を示す、

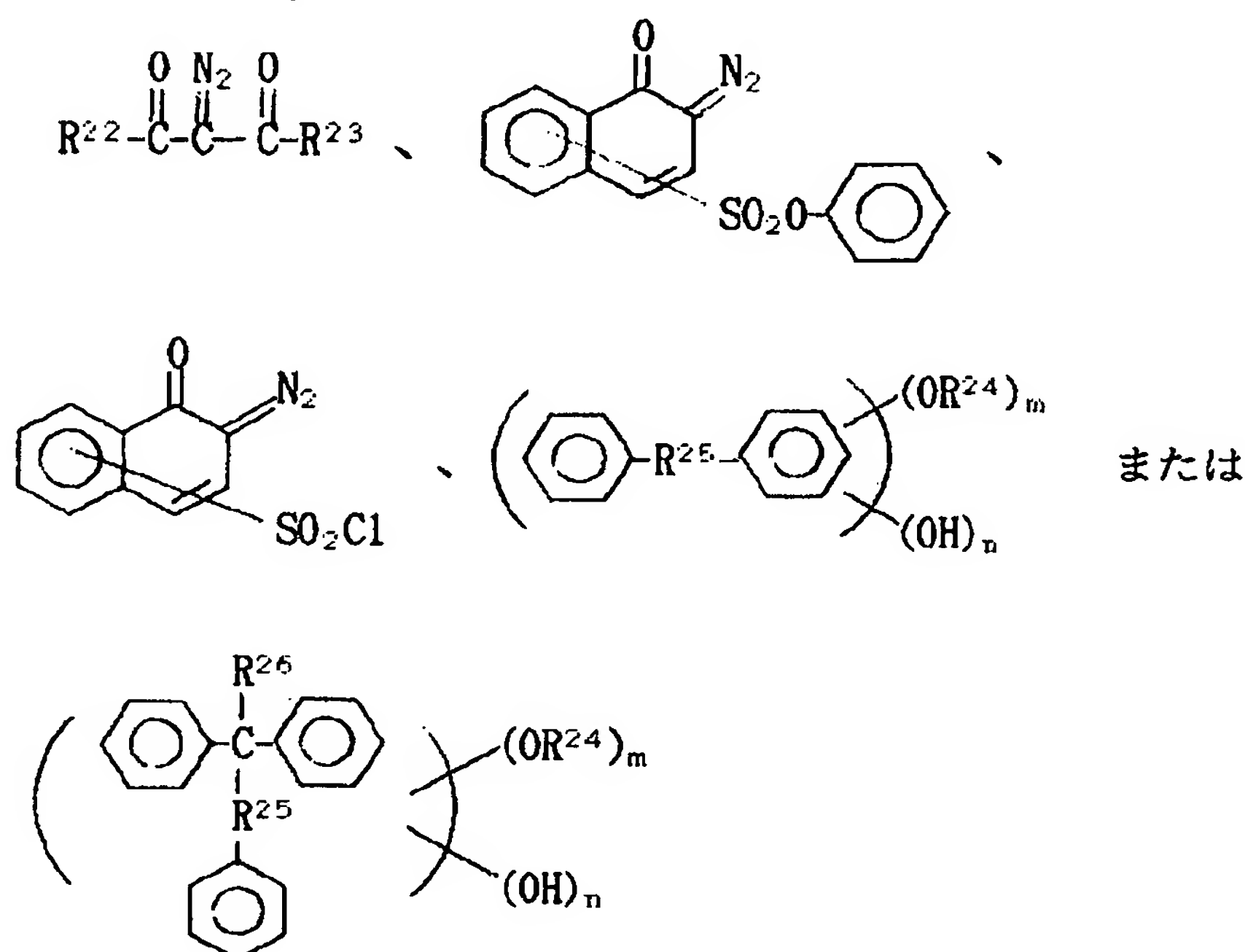
【0028】で表わされる化合物であり、特に好ましくは、1,1-ビス(4-クロロフェニル)-2,2,2-トリクロロエタン、フェニル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、ナフチル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジンなどである。

【0029】ジアゾケトン化合物：1,3-ジケト-2

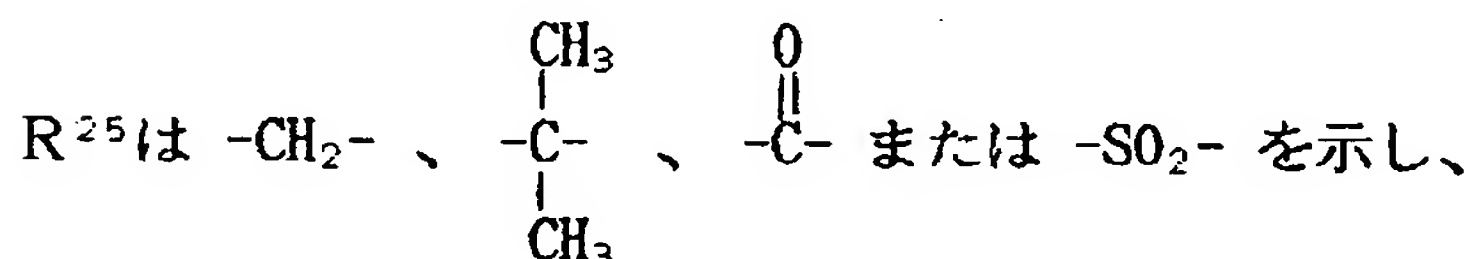
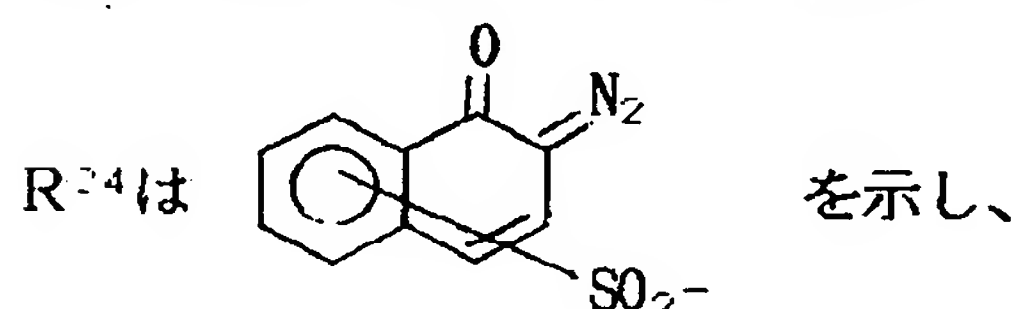
-ジアゾ化合物、ジアゾベンゾキノン化合物、ジアゾナフトキノン化合物などを挙げることができる。好ましくは、下記式

【0030】

【化8】



ここで、 R^{22} および R^{23} は、同一もしくは異なり、炭素数1～4のアルキル基または炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基を示し、



R^{26} は水素原子またはメチル基を示し、

m は1～6の数であり、そして n は0、1～5の数である、但し $1 \leq m+n \leq 6$ である、

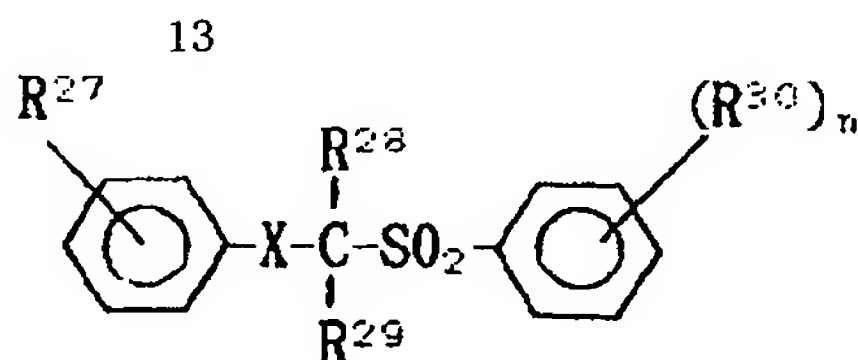
【0031】で表わされる化合物であり、特に好ましくは、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロリド、2,3,4,4'-テトラヒドロベンゾフェノンの1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンの1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,1-ビス(3,5-ジメチル-2-ヒドロキシフェニル)-1-[4-(4-ヒドロキシベンジ

ル)フェニル]エタンの1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルなどである。

40 【0032】スルホン化合物： β -ケトンスルホン、 β -スルホニルスルホンなどを挙げるができる。好ましくは、下記式

【0033】

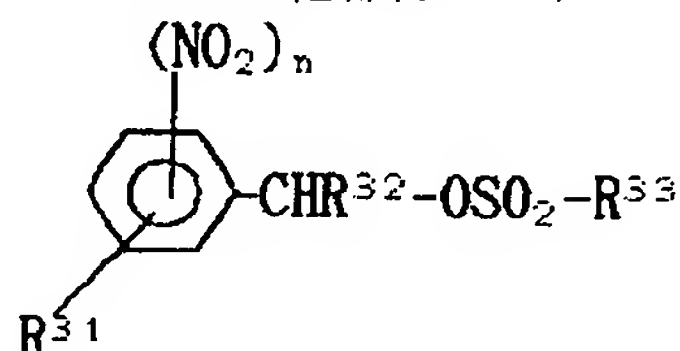
【化9】



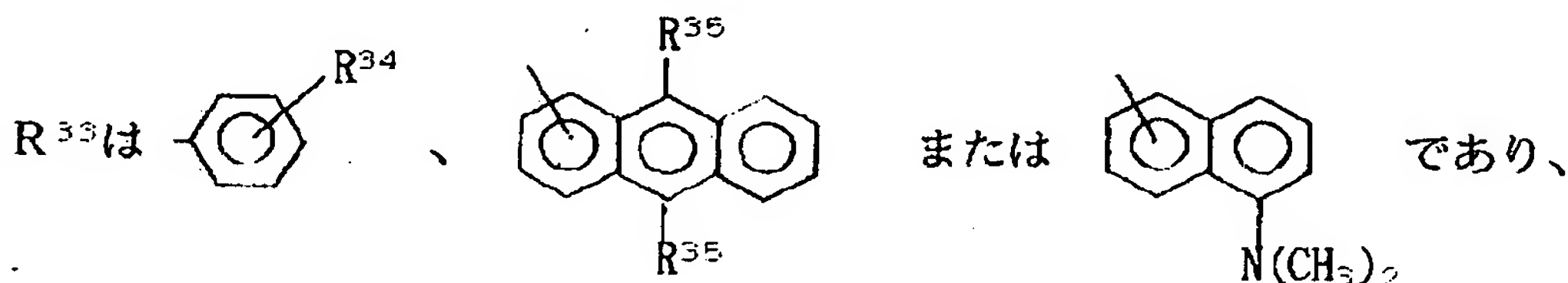
ここで、Xは $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{smallmatrix}$ または $-\text{SO}_2-$ であり、
 $\text{R}^{27} \sim \text{R}^{30}$ は、同一もしくは異なり、炭素数1～4のアルキル基または
 ハロゲン原子であり、そしてnは0～3の数である、

【0034】で表わされる化合物であり、特に好ましくは、4-トリスフェナシルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス（フェニルスルホニル）メタンなどである。

【0035】ニトロベンジル化合物：ニトロベンジルス



ここで、 R^{31} は炭素数1～4のアルキル基であり、nは1～3の数であり、
 R^{32} は水素原子またはメチル基であり、



R^{34} は水素原子または炭素数1～4のアルキル基であり、そして

R^{35} は炭素数1～4のアルコキシ基である、

【0037】で表わされる化合物であり、特に好ましくは、2-ニトロベンジルトシレート、2,4-ジニトロベンジルトシレート、4-ニトロベンジル-9,10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネートなどである。

【0038】スルホン酸化合物：アルキルスルホン酸エ

ルホネート化合物、ジニトロベンジルスルホネート化合物などを挙げることができる。好ましくは、下記式

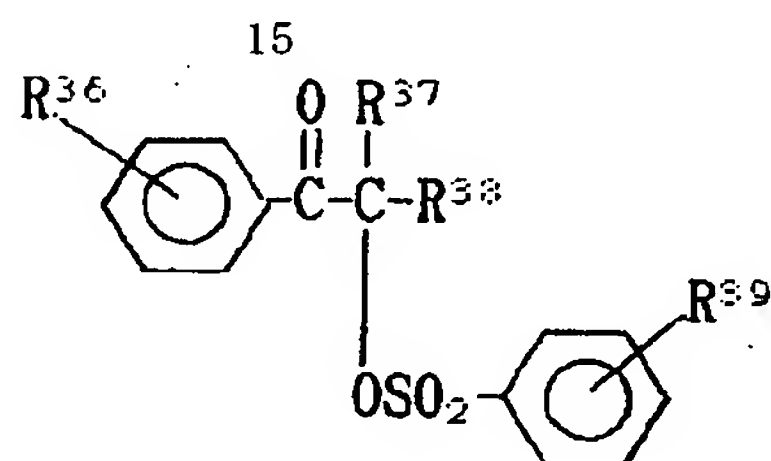
【0036】

【化10】

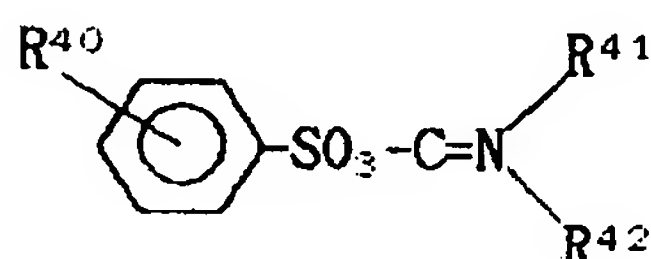
ステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネートなどを挙げることができ、好ましくは、下記式

【0039】

【化11】

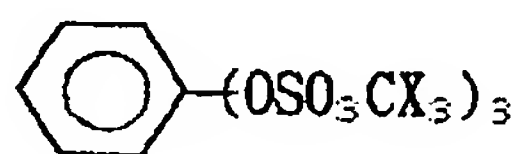


ここで、 R^{36} および R^{39} は、同一もしくは異なり、水素原子または炭素数 1～4 のアルキル基であり、 R^{37} および R^{38} は、同一もしくは異なり、水素原子、炭素数 1～4 のアルキル基または炭素数 6～20 のアリール基である、



ここで、 R^{40} は水素原子または炭素数 1～4 のアルキル基であり、 R^{41} および R^{42} は、同一もしくは異なり、炭素数 1～4 のアルキル基または炭素数 6～20 のアリール基であるか、または R^{41} と R^{42} は互いに結合して環を形成していてもよい、

または



ここで、Xはフッ素原子もしくは塩素原子である、

【0040】で表わされる化合物であり、特に好ましくは、ベンゾイントシレート、ピロガロールのトリストリフレートなどである。これらの感放射線酸形成剤のうち、オニウム塩およびジアゾケトン化合物が好ましい。

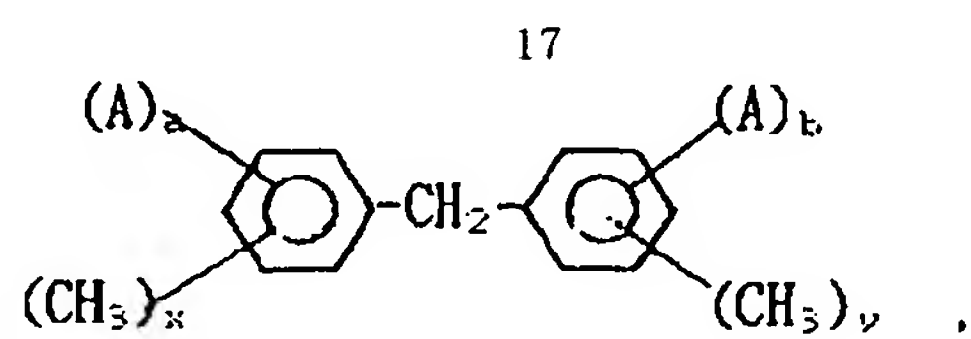
【0041】本発明において、上記の感放射線酸形成剤は、通常、前述した(A)重合体100重量部当たり、0.1～20重量部、特に好ましくは0.5～10重量部の割合で使用される。これらの感放射線酸形成剤は単独もしくは2種類以上を混合して使用される。

40

【0042】本発明の組成物は、必要に応じて、酸の作用により分解し、現像液に対する溶解を促進させることのできる化合物(以下、「成分(C)」と略す)を含有することができる。これらの成分(C)は、例えば下記式

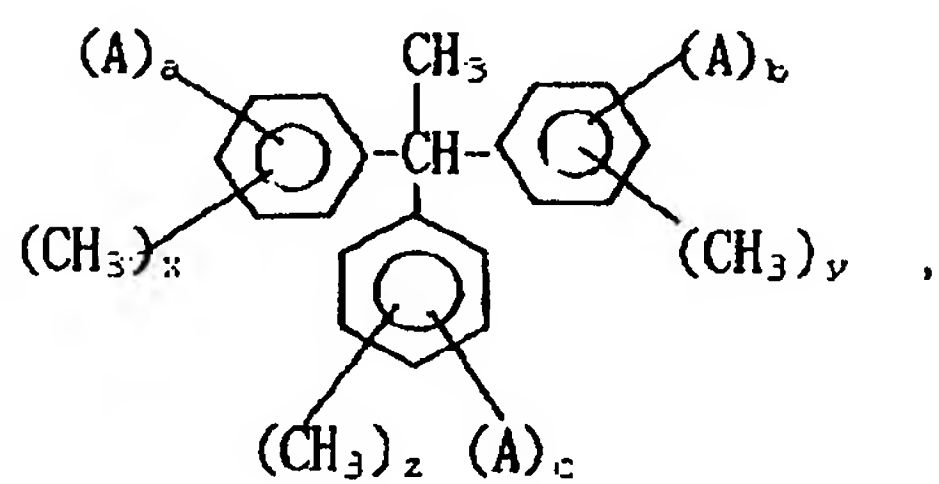
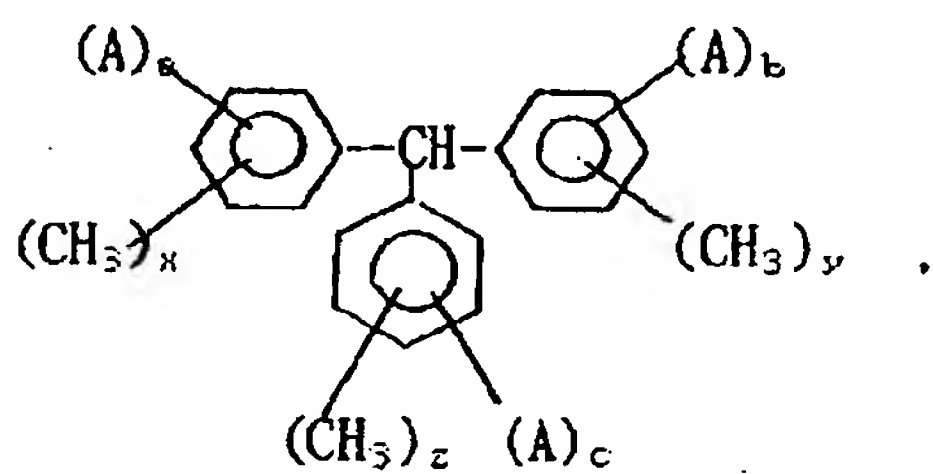
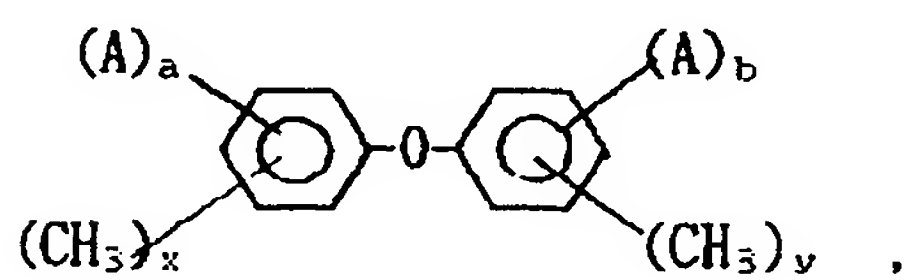
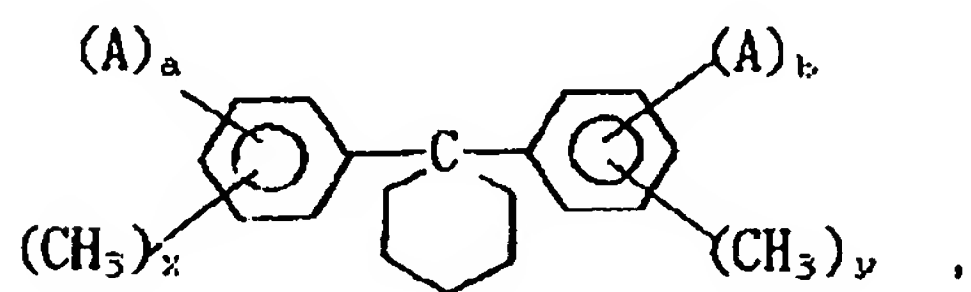
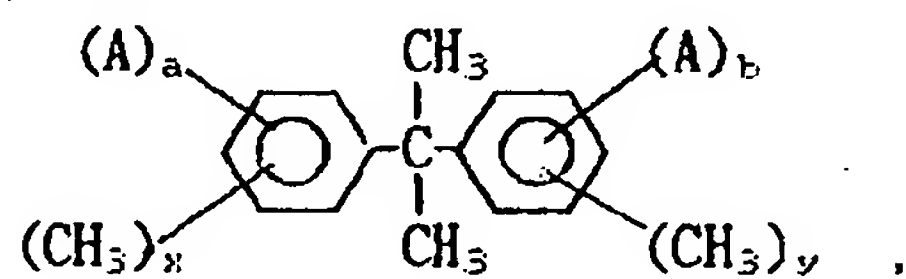
【0043】

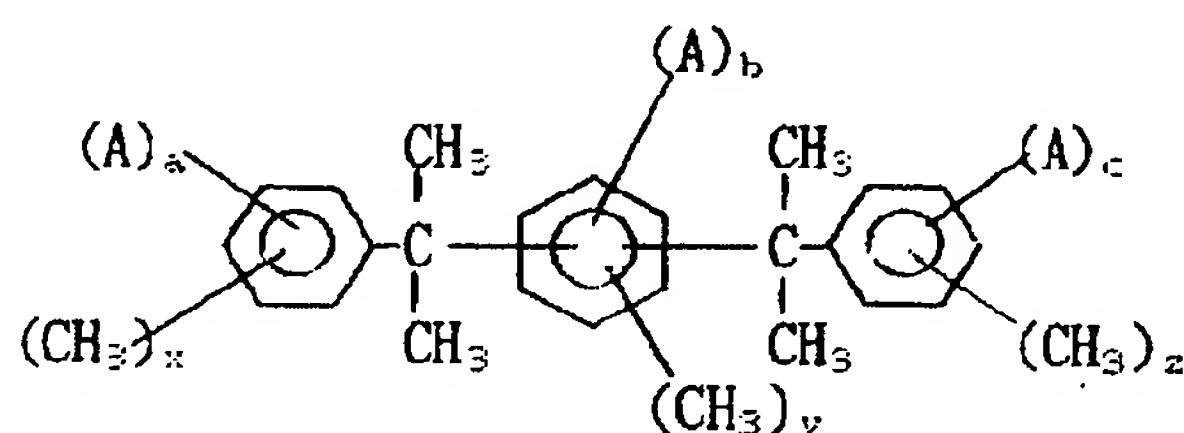
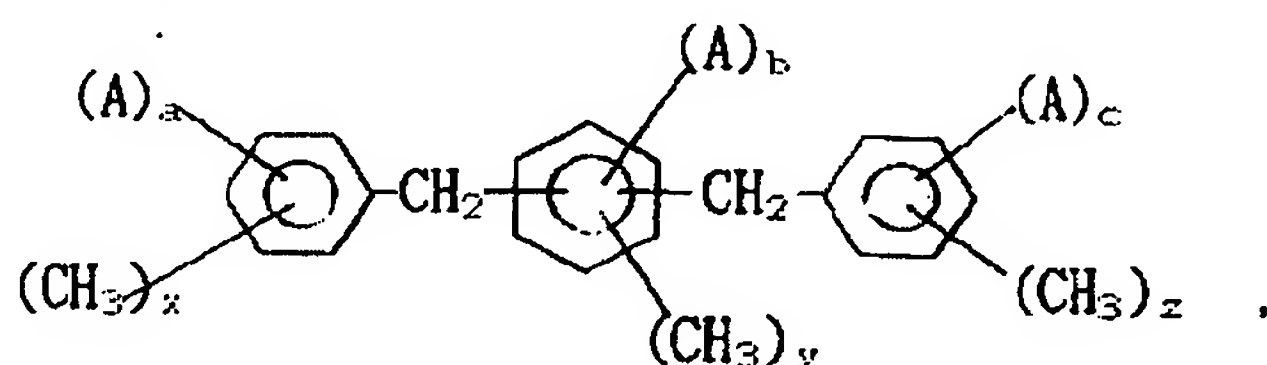
【化12】



【 0 0 4 4 】

【 化 1 3 】





ここで、Aは $-OR^{43}$ 、 $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OR^{44}$ または $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{CH_2}COR^{45}$ を示し、(但し $R^{43} \sim$

R^{45} は置換メチル基、置換エチル基、シリル基またはアルコキシカルボニル基を表わす)、a、bおよびcはそれぞれ0～3の数であり(但し、いずれも0の場合は除く)、x、yおよびzは0～3の数である、

【0045】で表わされる化合物を挙げることができる。

【0046】 $R^{43} \sim R^{45}$ における置換メチル基、置換エチル基、シリル基またはアルコキシカルボニル基の例としては、 R^3 および R^4 で置換メチル基、置換エチル基、シリル基、ゲルミル基またはアルコキシカルボニル基の例として述べた基と同じ基を挙げることができる。

(A)重合体が(A)繰返し単位を含有しない重合体である場合には、成分(C)を(A)重合体100重量部当り10～50重量部添加する方が好ましい。

【0047】本発明の感放射線性組成物には、さらに必要に応じて、種々の添加剤を配合することができる。

【0048】このような添加剤としては、例えば塗布性、ストリケーションや乾燥塗膜形成後の放射線照射部の現像性などを改良するための界面活性剤を挙げることができる。この界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテルおよびポリオキシエチレングリコールジラウレート、ポリオキシエチレングリコールジステアレート、市販品としては、例えばエフトップEF301、EF303、EF352(新秋田化成(株)製)、メガファックF171、F173(大日本インキ(株)製)、フロラードFC430、FC431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106

(旭硝子(株)製)オルガノシロキサンポリマーKP341(信越化学工業(株)製)、アクリル酸系またはメタクリル酸系(共)重合体ポリフローNo.75、No.95(共栄社油脂化学工業(株)製)などが用いられる。界面活性剤の配合量は、前記(A)重合体および感放射線酸形成剤との合計量100重量部当り、通常、2重量部以下である。

【0049】その他の添加剤としては、ハレーション防止剤、接着助剤、保存安定剤、消泡剤などを挙げることができる。これらの具体例としては、アゾ系化合物またはアミン系化合物が用いられる。

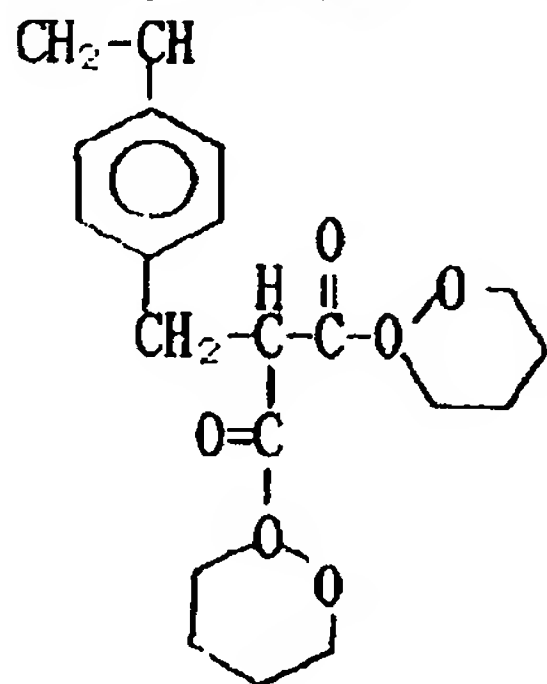
【0050】本発明の組成物は、前述した(A)重合体、感放射線酸形成剤および必要により配合される各種添加剤を、それぞれ必要量、溶剤に溶解させることによって調製される。この際に使用される溶剤としては、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エーテルグリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-

ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、オキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどを挙げる
10 ことができる。

【0051】またこれら溶剤には、必要に応じて、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテートなどの高沸点溶剤を添加
20 することもできる。

【0052】本発明の組成物は、上記の溶液の形でシリコンウェハーなどの基板上に塗布し、乾燥することによってレジスト膜を形成する。この場合、基板上への塗布は、例えば本発明の組成物を固形分濃度が5~50重量%となるように前記の溶剤に溶解し、ろ過した後、これを回転塗布、流し塗布、ロール塗布などにより塗布することによって行なわれる。

【0053】形成されたレジスト膜には、微細パターンを形成するために部分的に放射線が照射される。用いられる放射線には特に制限はなく、例えばエキシマレーザーなどの遠紫外線、シンクロトロン放射線などのX線、電子線などの荷電粒子線などが、使用される感放射線酸形成剤の種類に応じて用いられる。放射線量などの照射
30



【0061】で表わされる単量体をトルエン中、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル (0.5 mol %) を用いて、重合を行った。得られた溶液を約10倍量のメタノール中に滴下して、白色の重合体 (I) を得た。

条件は、組成物の配合組成、各添加剤の種類などに応じて適宜決定される。

【0054】本発明においては、レジストのみかけの感度を向上させるために、放射線照射後に加熱を行なうことが好適である。この加熱条件は、組成物の配合組成、各添加剤の種類などによって異なるが、通常、30~200℃、好ましくは50~150℃である。

【0055】次いで行なわれる現像に使用される現像液としては、ポジ型のパターンを得るために、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ [5.4.0] -7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ [4.3.0] -5-ノナンなどを溶解してなるアルカリ性水溶液を使用すること
20 ができる。

【0056】また上記現像液に水溶性有機溶媒、例えばメタノール、エタノールなどのアルコール類や界面活性剤を適宜添加したアルカリ性水溶液を現像液として使用することもできる。

【0057】さらに現像液として、例えばクロロホルム、ベンゼンなどを使用することができる。この場合はネガ型のパターンを得ることができる。

【0058】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0059】合成例 1

下記式 (I)

【0060】

【化 1 4】

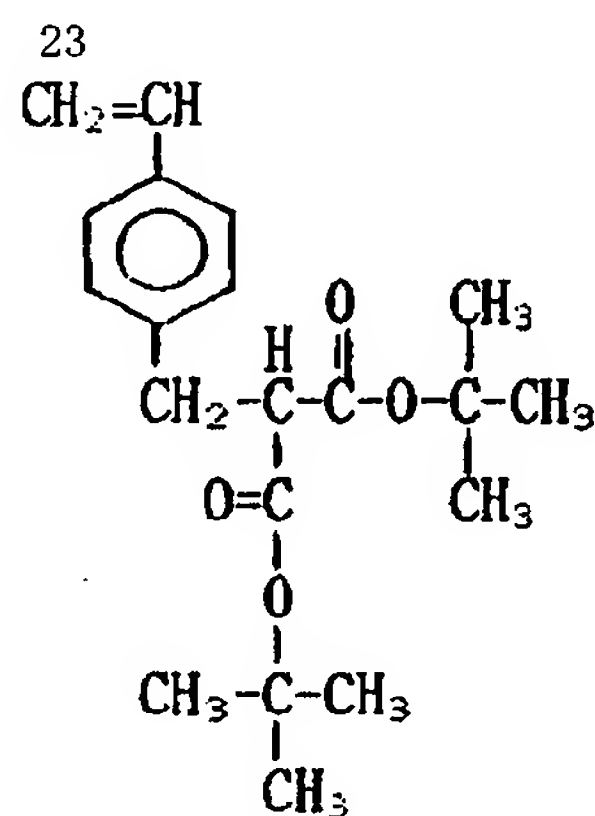
... (I)

【0062】合成例 2

下記式 (II)

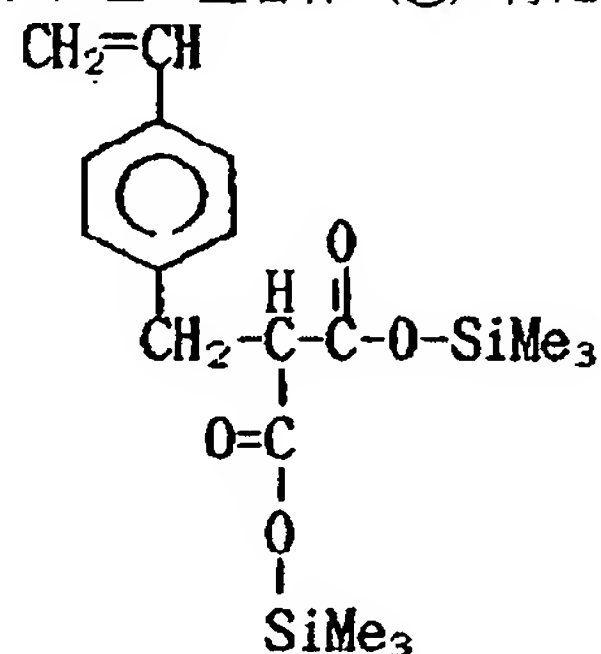
【0063】

【化 1 5】



... (II)

【0064】で表わされる単量体と、0.5倍モルのスチレンをトルエン中、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを用いて重合を行った。この溶液を約10倍量のメタノール中に滴下して、白色の重合体(②)を得た。



... (III)

【0067】で表わされる単量体と、0.5倍モルのN-フェニルマレイミドをトルエン中、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル(2.0mol%)を用いて重合を行った。この溶液を約10倍量のメタノール中に滴下して、黄白色の重合体(③)を得た。

【0068】合成例4

上記式(II)と、0.5倍モルのヒドロキシスチレンをジオキサン中、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを用いて重合を行った。この溶液を約10倍量の水中に滴下して、白色の重合体(④)を得た。

【0069】実施例1

合成例1で得られた重合体(①)10g、および感光線酸形成剤としてトリフェニルスルホニウムトリプレート0.5gを、3-メトキシプロピオン酸メチル40gに溶解し、0.2μm孔径のテフロン製フィルターでろ過し、レジスト溶液を調製した。このレジスト溶液を、ヘキサメチレンジシラザンで表面処理したシリコンウェハー上にスピコートを用いて塗布した。このウェハーをホットプレート上で110℃、120秒間プリベークを行い、厚さ1.0μmの塗膜を得た。ついで、上記塗膜にパターンを有するマスクを密着させて、248nmのKrFエキシマレーザーを照射した後、ウェハーをホットプレートで90℃、120秒間、放射線照射後ベークを行った。

【0070】ウェハーを冷却後、テトラメチルアンモニ

【0065】合成例3

下記式(III)

【0066】

【化16】

ウムヒドロキサイド水溶液で一分間現像を行い、放射線照射部を溶解せしめた後、超純水で30秒間リンスした。その結果、0.4μmのラインアンドスペースを矩形の良好な形状で解像した。また、放射線照射部の現像残りはなく、放射線未照射部の膜減りもなかった。耐熱性および耐ドライエッチング性も良好であった。

【0071】実施例2

合成例2で得られた重合体(②)10g、および感光線酸形成剤としてトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート0.5gを、乳酸エチル40gに溶解し、0.2μm孔径のテフロン製フィルターでろ過し、レジスト溶液を調製した。このレジスト溶液を、ヘキサメチレンジシラザンで表面処理したシリコンウェハー上にスピコートを用いて塗布した。このウェハーをホットプレート上で100℃、3分間プリベークを行い、厚さ1.0μmの塗膜を得た。3μC・cmの電子線(ビーム径0.25μm)で描画した後、実施例1と同じ方法で、放射線照射後ベーク、現像、リンスを行った。この方法では、0.40μmのラインアンドスペースを矩形の良好な形状で解像した。また、放射線照射部の現像残りはなく、放射線未照射部の膜減りもなかった。耐熱性および耐ドライエッチング性も良好であった。

【0072】実施例3

合成例3で得られた重合体(③)10g、および感光

線酸形成剤としてトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート0.5 gを、メチルセロソルブ40 gに溶解し、0.2 μ m孔径のテフロン製フィルターでろ過し、レジスト溶液を調製した。このレジスト溶液を、ヘキサメチレンジシラザンで表面処理したシリコンウェハー上にスピンコーターを用いて塗布した。このウェハーをホットプレート上で110℃、120秒間プリベークを行い、厚さ1.0 μ mの塗膜を得た。ついで、上記塗膜にパターンを有するマスクを密着させて、15 Wの低圧水銀灯で2分間放射線照射した後、実施例1と同じ方法で、放射線照射後ベーク、現像、リンスを行った。その結果で、0.40 μ mのラインアンドスペースを矩形の良好な形状で解像した。また、放射線照射部の現像残りはなく、放射線未照射部の膜減りもなかった。耐熱性および耐ドライエッチング性も良好であった。

【0073】実施例4

合成例4で得られた重合体(④)10 g、ポリヒドロキシシスチレン3 g、および感放射線酸形成剤として1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロリド1 gを、3-メトキシプロピオン酸メチル40 gに溶解し、0.2 μ m孔径のテフロン製フィルターでろ過し、レジスト溶液を調製した。このレジスト溶液を、ヘキサメチレンジシラザンで表面処理したシリコンウェハー上にスピンコーターを用いて塗布した。このウェハーをホットプレート上で90℃、120秒間プリベークを行い、厚さ1.0 μ mの塗膜を得た。

【0074】ついで、上記塗膜にパターンを有するマスクを密着させて、248 nmのKrFエキシマレーザーを照射した後、ウェハーをホットプレートで110℃、120秒間、放射線照射後ベークを行った。ウェハーを冷却後、テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド水溶液で一分間現像を行い、放射線照射部を溶解せしめた後、超純水で30秒間リンスした。その結果、0.4 μ mのラインアンドスペースを矩形の良好な形状で解像した。また、放射線照射部の現像残りはなく、放射線未照射部の膜減りもなかった。耐熱性および耐ドライエッチング性も良好であった。

【0075】実施例5

合成例4で得られた重合体(④)10 g、成分(C)としてビスフェノールAのテトラヒドロピラニルエーテル4 g、および感放射線酸形成剤としてトリフェニルスル

ホニウムトリフレート0.5 gを、3-メトキシプロピオン酸メチル40 gに溶解し、0.2 μ m孔径のテフロン製フィルターでろ過し、レジスト溶液を調製した。このレジスト溶液を、ヘキサメチレンジシラザンで表面処理したシリコンウェハー上にスピンコーターを用いて塗布した。このウェハーをホットプレート上で110℃、120秒間プリベークを行い、厚さ1.0 μ mの塗膜を得た。

【0076】ついで、上記塗膜にパターンを有するマスクを密着させて、248 nmのKrFエキシマレーザーを照射した後、ウェハーをホットプレートで90℃、120秒間、放射線照射後ベークを行った。ウェハーを冷却後、テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド水溶液で一分間現像を行い、放射線照射部を溶解せしめた後、超純水で30秒間リンスした。その結果、0.4 μ mのラインアンドスペースを矩形の良好な形状で解像した。また、放射線照射部の現像残りはなく、放射線未照射部の膜減りもなかった。耐熱性および耐ドライエッチング性も良好であった。

【0077】比較例1

ポリヒドロキシシスチレン10 g、成分(C)としてビスフェノールAのテトラヒドロピラニルエーテル4 g、トリフェニルスルホニウムトリフレート0.5 gを、3-メトキシプロピオン酸メチル40 gに溶解し、実施例1と同様に、レジスト溶液を調製した。その後、実施例1と同様の方法でパターンを形成した。その結果、パターンのコントラストが低く、0.5 μ mまでしか解像できなかった。また、膜減りがあり、残膜厚は0.8 μ mであった。

【0078】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の感放射線性組成物は、微細加工を安定的にでき、高感度、高解像度で、耐ドライエッチング性、現像性、接着性、耐熱性、残膜性などの性能に優れたレジスト組成物として好適である。また、本発明の感放射線性組成物は、エキシマレーザーなどの遠紫外線、シンクロトロン放射線などのX線、電子線などの荷電放射線といった、放射線のいずれにも対応できるので、今後さらに微細化が進行すると予想される集積回路製造用のレジストとして有利に使用できる。

フロントページの続き

(72)発明者 勇元 喜次

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内